

石英-水-盐体系氧同位素分馏作用^①

张理刚 刘敬秀 周环波 陈振胜

(地质矿产部宜昌地质矿产研究所)

内容提要: 温度为180—550℃, 盐度(wt.%)分别为0、5、25和40条件下, 在高压釜内完成了由硅胶合成石英的氧同位素分馏作用实验研究, 目的是了解: ①盐同位素效应; ② Δ 值对同位素分馏的影响; ③温度与同位素分馏系数的关系。

研究资料表明: 低温条件下矿物和纯水之间同位素平衡作用不可能发生; 影响含氧矿物(初)之间氧同位素平衡速率的因素包括盐度、 Δ 值大小和温度等; 我们的研究还表明, 盐度对同位素分馏作用同系数无影响, 即不存在所谓的“同位素盐效应”。在180—550℃温度范围内, 不同盐度条件下获得的石英-水氧同位素分馏实验方程为: $1000\ln\alpha_{\text{石英-水}} = 3.306 \times 10^3 T^{-2} - 2.71$ 。

主题词: 氧同位素分馏 盐效应

自1964年以来, 包括Wennor等(1971)、Clayton等(1972)、Shiro等(1972)、Bottinga等(1973)、Becker等(1976)、Matthews等(1979)、Matsuhisa等(1978, 1979)、Kawabe(1978)、张理刚(1985), 他们根据理论的实验及经验测定, 获得了一系列的石英-水之间氧同位素分馏作用曲线。但是, 这些曲线之间存在着明显的偏差。共生矿物之间氧同位素分馏作用是氧同位素地质温度计以及水/岩交换过程定量描述氧同位素模式的基础(Taylor, 1979)。因此, 我们必须知道共生矿物之间氧同位素分馏作用的精确系数。由于固相分馏作用系数的理论计算有很大的困难, 并且通常要求许多简化的假设条件, 因而必然只能获得近似的结果。Clayton等(1972)和Matsuhisa等(1978, 1979)作的实验研究, 是利用完全交换方法, 所给出的石英-水分馏作用系数明显低于部分交换内插法给出的值, 同样低于Bottinga等(1973)理论途径所获得的值, 但与Becker(1976)的值近似。此外, Matthews(1972)发现, 由偏硅酸形成石英的时间(t_f), 是碳酸盐离子浓度 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的函数。在256℃, $t_f \approx k[\text{CO}_3^{2-}]^{-2}$, 到465℃时, $t_f \approx k[\text{CO}_3^{2-}]^{-1}$, 其中 k 是速率常数。Matthews等(1979)指出, 如果分馏作用系数受晶体生长速率的影响, 那么最大碳酸盐浓度的溶液可望给出最小的分馏作用。但是, 在他的资料中出现相反的倾向, 即愈稀的溶液产生愈低的分馏系数。在升高温度下溶液中氧活性效应已被Truesdell(1974)作过典型研究, 并指出, 对所研究的成矿流体而言, 要注意取决于盐度的同位素盐效应。但是, Kendell等(1983)的实验数据表明, 在275℃, 盐度至4mol的溶液中, 盐度对方解石与水之间的氧同位素平衡分馏作用无影响。再者, 石英-水之间氧同位素平衡实验通常是一个方向平衡(Matthews, 1979), 或者虽是两个方向, 但 Δ 值(初始试料固态物-水之间氧同位素差值)通常小于10%左右, 且盐度很低(Clayton等, 1972)。这些理论及实验标准曲线的不可靠性, 明

① 国家自然科学基金资助项目(4863149)

显贬低了利用氧同位素丰度研究地质温度以及评价天然矿物集合体中平衡或偏离平衡情况。相反,平衡分馏精确特性的了解,使我们能够更精确地模拟许多地球化学作用过程,如水/岩交换作用以及退化变质交换等。

我们所进行的氧同位素分馏作用实验研究是在180—550℃温度条件下,由硅胶形成石英结晶作用进行的。我们的目的在于评估①盐同位素效应、② Δ_i 值和③温度的影响,亦即获得依赖于温度的石英-水氧同位素分馏作用标准曲线。

一、实验方法

1. 初始试剂:初始试剂的氧同位素组成列在表1中。水是去离子水。显然,我们实验所用的试剂间的同位素组成不同于先前的研究(Clayton等,1972; Matthews等,1979),即我们的 Δ_i 值或者大于25‰左右,甚至达到40‰,或近似等于0‰。

表1 始料同位素组成

Table 1. Oxygen isotope composition of the reagents

反 应 物	符 号	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	备 注
水	Y	+33.32	氧同位素测定采用 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡法(Epstein和Mayeda, 1953),并利用Friedman等人(1977)的分馏系数 $\alpha^{(25^\circ\text{C})}=1.04120$
	S	-8.15	
	G	-5.96	
二氧化硅(硅胶)	C	+14.80	颗粒大约为 $3\mu\text{m}$, C为上海制造的硅胶, J为日本制造的
	J	+34.55	

表2 溶 液 组 成

Table 2. Compositions of the solution

盐 度 (wt.%)	水① (mg)	盐		盐 度 (wt.%)	水 (mg)	盐	
		成分②	重 量			成分②	重 量
5	300	F	15	25	300 (C)	Cl	25
		K	15			K	70
		Cl	15				
25	300 (A)	F	37	40	500 (A)	F	100
		K	26			K	66
		Cl	12			Cl	34
	(B)	F	50		(B)	F	133
						Cl	67
						K	200

① 当水的重量为200mg或400mg时,盐的重量按比例分别减少或增加;② F、K、Cl分别代表NaF、KCl和NaCl

2. 实验技术:在我们的实验研究中,典型的实验用料由30—40mg硅胶以及200—500mg溶液(取决于温度、盐度及金银管长度)密封于直径5mm长4—6cm的金管或银管中。溶液的盐度为0wt.%, 5wt.%, 25wt.%和40wt.% NaCl或/及NaF或/及KCl。盐的符号及含量

列在表2中。

所有实验是在不锈钢密封高压釜中完成的, 并使用常规的热液技术方法。实验温度用上海制造的DWK-702型自动控温仪控制(精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$), 并将热电偶置于与金、银管相邻的釜外壁斜孔中连续测温。实验完成后, 高压釜快速放入冷水中冷却, 金银管称重监测后, 细心收集所有固体产物, 并用蒸馏水或/及无水酒精反复洗涤, 最后放入 120°C 烘箱中烘干。固体产物用显微镜和(或)X-射线衍射分析鉴定。长时间的反应产物通常为几微米至 0.1mm 毫米大小的结晶状石英, 而短时间的反应产物常为无定形 SiO_2 。

3. 氧同位素分析: 合成产物氧的提取采用Clayton等(1963)描述并改进后的方法, 随后通过加热的碳棒将 O_2 转化为 CO_2 , 用作氧同位素分析。氧同位素分析是在MAT-251质谱仪上完成的。所有分析数据作了校正并以SMOW表示, 并用工作标准NBS-28($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +9.57\text{‰}$)和山阳石英标样($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +11.13\text{‰}$)来定值, 而该值是通过V-SMOW和SLAP参考物质反复比较确定的。两个石英标准样测定 $\delta^{18}\text{O}$ 值的重现性在本研究中约为 $\pm 0.10\text{‰}$ (1σ)。实验的金银管中溶液的氧同位素组成是利用物质平衡原理进行计算的。

4. 符号: 氧同位素分析是以 δ (‰)值表示的, 即 $\delta = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{样}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{标}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$ 。

分馏系数 $\alpha_{\text{A-B}}$ 是根据A和B两极之间 ^{18}O 的浓度来定义的, $\alpha_{\text{A-B}} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{A}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{B}}$ 。

取决于温度的矿物-水之间的分馏作用系数通常大致是在有限温度范围内呈线性方程形式: $1000\ln\alpha = A10^6T^{-2} + B$, 其中, T 为绝对温度, A 、 B 均为常数。

本文中, $\Delta_i = \delta^{18}\text{O}_{\text{硅胶}} - \delta^{18}\text{O}^*$, $\Delta_f = \delta^{18}\text{O}_{\text{石英}} - \delta^{18}\text{O}^*$, 而 i = 原始, f = 最后, $\Delta \approx 1000\ln\alpha$, α_i 代表合成石英与溶液之间平衡分馏系数。

二、结果与讨论

在 250°C , 外部压力为 $0.7\text{--}0.8\text{kb}$, 盐度分别为 $0, 5, 25$ 及 40% 的溶液中, 利用两种硅胶合成石英的氧同位素分馏作用与反应时间, 盐度及 Δ_i 值之间关系的变化影响研究, 其结果列于表3和表示于图1—图3中。每张图中的曲线代表不同反应时间内最后测定分馏值 Δ_i 的趋势线。

硅胶与纯水之间氧同位素交换实验结果显示于图1中。从图1看出, 在小于30小时内氧同位素平衡交换是显著的。但是, 随着反应时间的延长, 即使到300小时以上, 氧同位素交换平衡几乎停止(见图1)。这表明, 即使再延长反应时间, 也还是如此, 仍停留于平衡状态。这一现象的最佳解释是, 纯水中硅胶的溶解度是很低的, 尤其在低温条件下更明显。在反应开始阶段, 溶解部分的硅胶被纯水平衡, 但随后即使延长反应时间, 氧同位素交换作用不再发生, 除非增加反应温度(见 320°C 曲线)。因此, 矿物-纯水(例如大气水)之间平衡交换作用在低于 250°C 时也许不可能达到完全平衡。这一结果符合Saltonsea地热体系研究结论(Clayton等, 1968)。但是, 按部分交换公式计算, 286小时一组实验数据计算获得 α_i 为 6.07‰ , 明显低于高盐条件下平衡值, 其原因是不清楚的。但是, 这一倾向在Matthews等(1979)报道的资料中也有反映。

Δ_i 值、盐度和反应时间之间关系: 对于生成石英过程中氧同位素分馏作用, 其溶液的盐

表3 在250℃, 不同盐度溶液中由硅胶合成石英的氧同位素平衡交换

Table 3. Oxygen isotope equilibrium exchange of synthetic quartz from silica gel at different salinities and 250℃

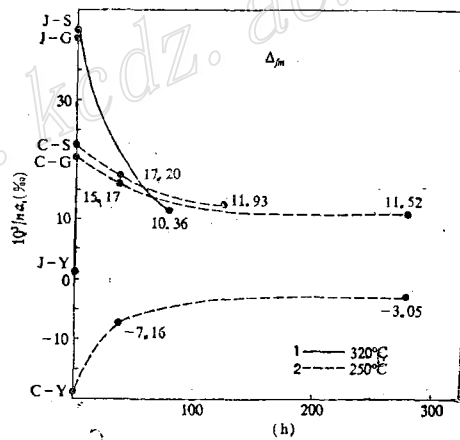
实验号	反应时间(h)	硅胶 ^①	水 ^①	盐 ^① (wt. %)	Δf_m	实验号	反应时间(h)	硅胶 ^①	水 ^①	盐 ^① (wt. %)	Δf_m
161	34	C	Y	0	-7.16	142	32	C	G	5 NaF	11.46
219	286	C	Y	0	-3.05	211	304	C	G	5 NaF	9.28
205	123	C	S	0	11.93	65	6	J	G	5 NaF	26.31
183	33	C	S	0	17.20	88	90	J	G	5 NaCl	11.11
201	33	C	G	0	15.17	200	133	J	G	5 KCl	10.08
224	286	C	G	0	11.52						
192 ^①	80	J	S	0	10.36	169	34	C	Y	40 B	8.86 ^②
						91	22	J	Y	40 NaCl	16.37
164	34	C	Y	5 NaCl	4.60	125	246	J	Y	40 A	13.98
209	123	C	Y	5 BaCl	8.63	109	40	J	Y	40 C	9.45 ^③
212	304	C	Y	5 NaF	8.92	168	34	C	S	40 B	9.23 ^②
85	48	J	Y	5 NaCl	17.61	121	22	J	S	25 A	21.97
90	76	J	Y	5 NaF	16.60	157	34	J	S	25 B	9.59 ^②
208	123	J	Y	5 KCl	10.15	87	70	J	G	25 A	9.51 ^③

① 见表1和表2; ② $\Delta f_m = \Delta_e \approx 1000 \ln \alpha$; ③ 为320℃

图1 在250℃、320℃以及外部水压0.7—0.8kb条件下, 纯水-SiO₂体系合成实验结果
1000ln α_i 代表初始分馏系数, 而 Δf_m 为反应后测量值; α_{e250} , α_{e320} 是在250℃和320℃时平衡分馏系数
(见表4)

Fig. 1. Results of synthetic experiments in pure water-SiO₂ system at 250℃, 320℃ and under external water pressure of 0.7—0.8 kb.

1000ln α_i stands for initial fractionation factor, Δf_m for determination after reaction, and α_{e250} and α_{e320} for fractionation factors at 250℃ and 320℃ respectively (see Table 4).



度和反应时间的影响关系已标于图2和图3中。很明显, 盐度愈低, 完全平衡所需时间也就愈长。当盐度为5wt. %时, 在 $\alpha_i - \alpha_e$ 大于20‰条件下, 平衡时间将超过100h, 且不受盐种类的影响; 而小于20‰时, 则不到100h。但是, 当盐度为28和40wt. %时, 平衡所需时间不到50h。Clayton等(1972)同样由硅胶合成石英, 且盐度为4wt. %左右及250℃条件下, 平衡所需时间仅为22h, 这显然是因为 $\alpha_i - \alpha_e < 5‰$ 所致。

在图2和图3中, 我们还可看出, Δ_i (J-G或C-Y)与 Δ_i (C-G)相比较, 不仅对盐度为wt. 5%, 而且对盐度为40wt. %来说, 前者平衡时间比后者长, 这是因为 Δ_i (J-G或C-Y)较后者大的缘故。值得注意的是, 当 $\Delta_i \approx 0‰$ 及250℃时, Δ_i 在反应开始阶段较短的时间内迅速增加, 且不可能达到平衡; 而后随反应时间延长, Δ_i 值降低并且接近平衡值 α_e , 这种

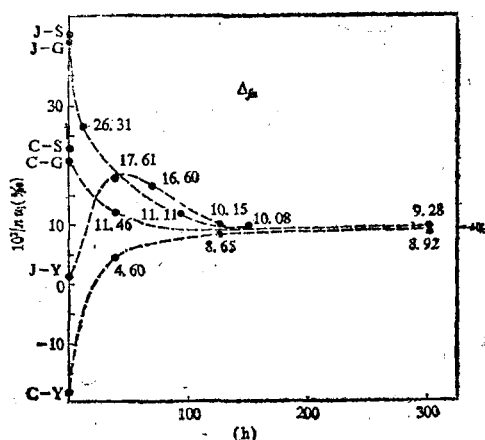


图2 在250°C和外部水压0.7kb和0.8kb条件下, 水-SiO₂-盐(5wt.%)体系中合成实验结果 (图例见图1和表1)

Fig. 2. Results of synthetic experiments in water-SiO₂-salt(5wt.%) system at 250°C and under external water pressure of 0.7-0.8kb (symbols as for Fig. 1 and Table 1).

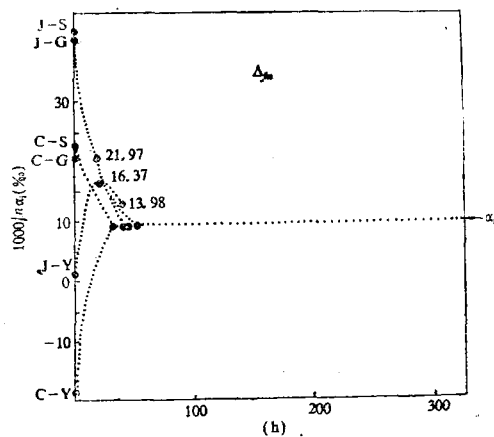


图3 在250°C和外部水压0.7kb和0.8kb条件下 水-SiO₂-盐(25-40wt.%)体系中合成实验结果 (图例见图1和表1)

Fig. 3. Results of synthetic experiments in water-SiO₂-salt (25 to 40 wt.%) system at 250°C and under external water pressure of 0.7 to 0.8 Kb(symbols as for Fig. 1 and Table 1).

变化曲线形状与Clayton等(1972)以及Matsuhisa等(1978)报道的资料相似。图2, 3及表3中数据还表明, 平衡交换速率不受盐种类的影响。

众所周知, 如果溶液临界层围绕生长晶体影响氧同位素分馏作用, 那么, 分馏系数将随石英形成速率增加而平衡值降低。据Matthews等(1979)报道, 在360°和465°C温度条件下实验资料表明不存在这种倾向。然而, 他们又指出, 在265°C温度下, 测量的分馏系数随石英形成时间的增加而增加, 这一现象正如下列的稳态方程式所预示的 $\alpha_{fm} = \alpha_e / [\alpha_i + (1 + \alpha_i) \cdot \exp(V_i/D)]$ 。其中, α_{fm} 、 α_e 和 α_i 分别为测定、平衡及试料固态-水离子分馏系数, V 是晶体生长速率, D 为水溶离子扩散系数, l 为Nernst溶液层溶积。由此, 他们的结论是溶液临界层效应表明是没有说服力的。但是, 根据我们图2中资料, 表明 Δ_i 愈大所需平衡时间愈长, 毫无例外, 不管反应是反向平衡〔如C-Y和Matthews等的实验(1979), Clayton等的Z(1972)〕, 或正向平衡〔如C-G, J-G以及Clayton等的X(1972)〕均如此。因此, Matthews等(1979)所报道的随形成石英时间增加而测量分馏系数也增加, 这也许是小于100h时并没有达到完全平衡所致(见Matthews等的文章中图2)。但不论怎样, 溶液临界层效应确是缺乏说服力的。

另外, Matsuhisa等(1978)考虑了同位素分馏带模式问题。在我们的实验研究中, 溶液的氧同位素组成在石英形成过程中比初始试料水最大降低或增加达3%左右。但是, 根据表3中资料, 同位素分带模式不影响平衡分馏系数, 但在高温条件下(如550°C温度下), 确有严重影响(见下文)。

另一考虑的机理是Truesdell(1974)讨论过的, 即升温条件下溶液中氧活性效应。表4

表4 压力为0.7—0.8kbar条件下石英—水溶液的平衡分馏系数
Table 4. Equilibrium fractionation coefficients of quartz—water solution under the pressure of 0.7—0.8 kbar.

实验号	时 间 (h)		试 料			10 ³ lnα	
			硅胶	水	盐度(wt.%)		
167	180℃	206	C	S	25, B	13.46	
211 ^①	250℃	304	J	G	5, NaF	9.28	
212 ^①		304	C	G	5, NaF	8.92	
186		125	C	Y	5, NaCl	9.10	
213		286	C	G	25, NaF	9.83	
157 ^②		34	J	S	25, B	9.59	
87		90	J	G	25, A	9.51	
109		40	J	Y	40, C	9.45	
128		76	C	G	40, A	9.66	
168 ^②		34	C	S	40, B	9.23	
169 ^②		34	C	Y	40, B	8.86	
						9.34±0.30(1σ)	
104 ^③	320℃	48	J	S	5, NaCl	6.57	
110 ^③		48	J	Y	25, A	6.25	
96		52	J	Y	25, B	6.04	
144		32	C	G	25, C	6.92	
155		48	J	G	25, A	6.68	
132 ^③		48	C	Y	40, A	6.44	
						6.48±0.29(1σ)	
19	350℃	48	J	G	25, A	5.95	
124		60	J	G	40, A	5.77	
						5.86±0.09(1σ)	
196	450℃	104	J	G	5, NaCl	3.61	
165		30	C	Y	25, A	3.57	
						3.59±0.02(1σ)	
62	500℃	15	J	G	25, A	3.14	
25		14	J	S	25, A	5.32	
						3.14	
108	550℃	24	J	Y	5, KCl	1.29	
181		48	C	Y	5, NaCl	1.20	
206		104	C	S	5, NaCl	2.73	
84		48	J	G	5, NaF	2.91	
75		48	J	G	25, A	2.30 ^⑥	
93 ^④		24	J	Y	25, B	1.54	
134 ^④		24	J	S	40, B	2.08	
126 ^⑤		24	C	S	40, A	2.74 ^⑥	
129 ^⑤		24	C	G	40, A	3.30 ^⑥	
133		16	J	S	40, C	2.94 ^⑥	
						1.96±0.67(1σ)	

①②③④和⑤分别在同一高压釜内, ⑥未参入计算, 理由见文字描述

中列出外部水压为0.7—0.8kb条件下一系列合成实验的结果。在这些实验中,反应时间较长,而NaF、KCl和NaCl溶液浓度是变化的。同一高压釜中2个或3个实验结果在表3中也已标出,并可用作对比。表4中资料表明,由硅胶合成石英所给出的分馏系数并不依赖于盐度、盐的种类,而且还暗示出Truesdell (1974)所讨论的盐同位素效应是没有说服力的和不可靠的。从表4中资料发现,在550℃温度条件下,石英和水之间测量的氧同位素分馏系数变化的特点,即从1.2到3.30‰。很明显,反向平衡交换(即J—Y和C—Y)的分馏系数明显低于正向的,即反向的低于1.5‰,而正向的大于2.0‰。解释这一现象的原因也许是反应开始的升温阶段,有一个生成石英的非平衡内核,这一内核对反向平衡来说是偏低,而对正向平衡来说偏高。为此,我们分别任取反向(J—Y和C—Y)和正向(C—S和J—G)平衡各3个数据的平均值(1.96‰),作为550℃反应温度下的平衡值,而剩下4个正向平衡数据未参入计算。

三、石英-水之间同位素平衡分馏方程

在过去的15年期间,根据实验的、理论的以及经验的测定,已获得了一系列的石英-水氧同位素分馏曲线。但以往的实验曲线是仅考虑在低盐度(一般<3wt.%)条件下获得的。考虑到地质流体盐度变化最高可达40%,因此,在我们的研究中,所考虑的盐度从5—40wt. %。我们的结果列在表4中。根据表4的资料作出了 $1000\ln\alpha-T^{-2}$ 图(图4)。所有数据点显示出较好的线性关系。用最小二乘法确定的线性方程式为

$$1000\ln\alpha_{Q-H_2O}=3.306\times 10^6T^{-2}-2.71$$

在图4中,为便于对比,我们还绘出了Wenner等(1971)从部分交换实验资料获得的以及Bottinga等(1973)的有限外推得到的2条石英-水分馏曲线。此外,还包括Becker等(1976)由理论计算获得的曲线以及可以同本研究的曲线比较的实验温度低于500℃的其他3条曲线,分别是Clayton等(1972)、Matsuhisa等(1978,1979)和Matthews等(1979)。除我们的曲线和Becker等(1976)的曲线外,其他曲线已由Matthews(1979)作过评价。

总之,部分交换方法与完全交换相比,前者有给出较高的分馏系数的倾向,这已在一些研究中做过评价(O'Neil等,1969; Clayton等,1972; Matthews等,1977),而在纯水中的部分交换也许给出较低的分馏系数。

从图4可以看出,理论逼近与实验资料之间分馏系数的不一致性目前还很难回答原因,但可以肯定,前者常需要许多简化假设条件,以至于结果必然是近似值。

虽然我们的资料无法解答石英-水标准曲线之间不一致的全部原因,但是,我们的资料支持了前人有关完全交换实验的结果。再者,我们的实验设计中考虑到天然地质流体的各种盐度变化,几乎为0到40wt. %,同时还考虑到自然条件下 Δ_i 值的变化。因此,本研究的实验结果使人们能更放心地精密地模拟许多地球化学过程,特别是水/岩交换作用以及成矿机理,成矿温度以及退化变质交换等。

因此,我们的结论是:

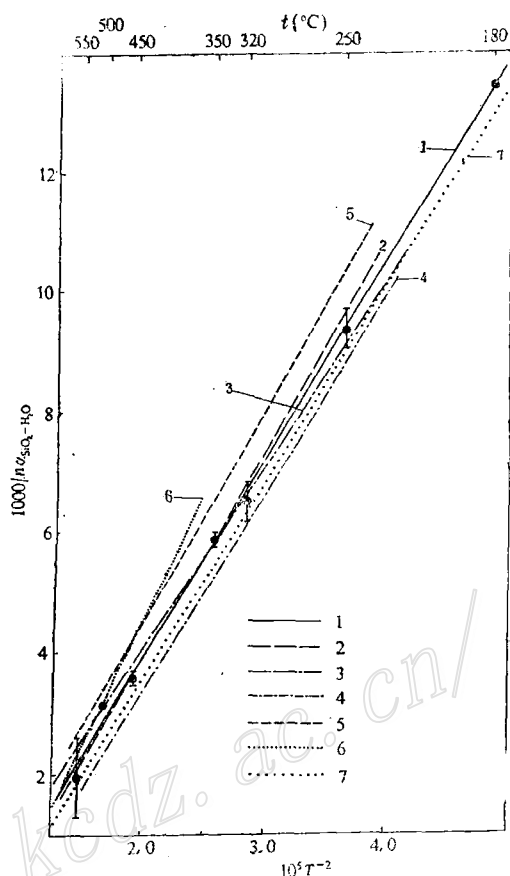
①在较低温度(<250℃)条件下,石英与纯水之间在短时间内不大可能达到氧同位素交换平衡。

图4 在180—550℃温度范围内石英和水之间氧同位素分馏曲线

(其他作者的曲线也标出; 本次研究的资料点和误差线代表平均分馏系数和标准偏差。平均标准偏差是指示误差线的一半)

Fig. 4 Oxygen isotope fractionation curves between quartz and water in the temperature range of 180°C to 550°C.

(Curves by other authors are also plotted. Data points and error bars reported by this study represent average fractionation factors and standard deviations. The mean standard errors are approximately a half of the indicated error bars).



②含氧矿物之间影响同位素平衡速率的因素包括盐度、 A_f 值及温度。

③至少是温度高于250℃条件下, 盐同位素效应是不存在的。Truesdell (1974) 认为, 从闪锌矿中提出水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值与共生石英的计算值相比要偏低2.2—3.3‰ (这一资料是根据Rye等, 1966, 对墨西哥Providencia矿床的研究结果), 而该矿床的盐度变化范围为4.8—40wt.% (相当NaCl)。众所周知, 有关矿物包体成分通常有 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 OH 、 NH_4 等, 因此, 在不同温度条件下, 包体成分之间同位素分馏系数的改变是必须考虑的。

因此, 无论如何, 图4中4条实验曲线都是比较可靠的。

本研究是国家自然科学基金项目(4860149)——“石英-锡石-黑钨矿-水体系氧同位素分馏研究”的一部分。李兆麟教授, 蒋浩深和吴厚泽高级工程师对我们的高温高压技术上给予了不少指导, 潘道智小姐参加了部分实验及野外工作, 作者在此一并致以深深的感谢。

参考文献

- [1] Becker R. H. et al., 1976, Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation, Hamersly Range, Western Australia Geochim. Cosmochim. Acta, Vol 40, pp. 1153—1165.
- [2] Bottinga Y. and Javoy M., 1973, Comments on oxygen isotope geothermometer: Earth planet. Sci. Lett., Vol 20, pp. 250—265.
- [3] Clayton R. N. and Mayeda T. K., 1963, The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis: Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 27, pp. 43—52.

- [4] Clayton R. N. O'Neil J. R. and Mayeda T. K., 1972, Oxygen isotope exchange between quartz and water: *J. Geophys. Res.*, Vol. 77, pp. 3057—3067.
- [5] Friedman I. and O'Neil J. R., 1977, Computation of isotope fraction factors of geochemical interest. In Fleischer, M., Ed., *Data of Geochemistry*, Sixth Edition, U. S. Geol. Surv. Prof. p. 440.
- [6] Kawabe I., 1978, Calculation of oxygen isotope fractionation in quartz—water system with special reference to the low temperature fractionation: *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 42, pp. 612—621.
- [7] Matsuhisa Y. et al., 1979, Oxygen isotope fractionation in the system quartz—albite—anorthite—water: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 43, pp. 131—140.
- [8] Matsuhisa Y., 1978, Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250°C and 15kb: *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 42, pp. 173—183.
- [9] Matthews A. and Beckinsale D. R., 1979, Oxygen isotope equilibration systematics between quartz and water: *Am. Mineralogist*, Vol. 64, pp. 232—240.
- [10] Rye R. O. and O'Neil J. R., 1966, The ¹⁸O content of water in primary fluid inclusions from Providencia, North-central Mexico: *Econ. Geol.*, Vol. 63, pp. 232—238.
- [11] Shiro Y. and Sakai H., 1972, Calculation of the reduced partition ratios of α — β quartz's and calcite: *Chem. Soc. Japan Bull.*, Vol. 54, pp. 2355—2359.
- [12] Taylor H. P. Jr., 1977, Water/rock interactions and the origin of H₂O in granite batholiths: *J. Geol. Soc. London Jour.*, Vol. 133, pp. 509—558.
- [13] Truesdell A. H. 1974, Oxygen isotope activities and concentration in aqueous salt solutions at elevated temperature: *Consequences for isotope geochemistry*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 23, pp. 377—396.
- [14] Wenner D. B. and Taylor H. P., Jr, 1971, Temperatures of serpentinization of ultramafic rock based on ¹⁸O/¹⁶O fractionation between coexisting serpentine and magnetite: *Contr. Mineral. Petrology*, Vol. 32, pp. 165—185.

OXYGEN ISOTOPE FRACTIONATION IN THE QUARTZ- WATER-SALT SYSTEM

Zhang Ligang, Liu Jingxiu, Zhou Huanbo and Chen Zhensheng

(Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences,
Yichang, Hubei)

Abstract

Oxygen isotope fractionation accompanied by hydrothermal crystallization of quartz from silica gel at 180°C to 550°C and under salinities of 0, 5, 25 and 40 wt. % has been studied to get some knowledge about the effect of the salinity, Δ_i value, reaction mechanism and temperature on isotope fractionation. The data obtained suggest that oxygen isotope equilibrium between silica gel and pure water at low temperature cannot be established. Factors affecting the exchange rate between oxygen-bearing phases include the salinity of solution, Δ_i value and temperature. The authors do not agree with the conclusion on salt isotope effect put forward by Truesdell (1974).

The temperature dependence of oxygen isotope fractionation between quartz and water at 180°C to 550°C and salinities of 5, 25 and 40 wt. % are as follows:

$$1000\ln\alpha_{Q-H_2O}=3.306\times 10^6T^{-2}-2.71.$$